

高等学校教学用书

普通化学教程

中 册

Б. Б. 涅克拉索夫 著

高等學校教學用書



普通化學教程

中 冊

B. B.

江苏工业学院图书馆
北京大學化學系無機化學教研室
南開大學化學系無機化學教研室
北京工業學院化工系無機化學教研室
藏書章

商務印書館



中 冊 目 錄

第七章 週期系第七族.....	233
§ 1 氟.....	234
§ 2 氯.....	240
§ 3 吸附作用.....	253
§ 4 溴分族.....	257
§ 5 氧化還原反應.....	268
§ 6 銻分族.....	277
第八章 週期系第六族.....	290
§ 1 硫.....	290
§ 2 自然界中硫的循環.....	315
§ 3 催化作用.....	317
§ 4 硒分族.....	324
§ 5 鉻分族.....	333
第九章 週期系第五族.....	347
§ 1 氮.....	347
§ 2 錯合物的形成.....	364
§ 3 氮的含氧化合物.....	371
§ 4 氮的循環.....	390
§ 5 磷.....	394
§ 6 砷分族.....	413
§ 7 鉍分族.....	426
第十章 週期系第四族.....	436
§ 1 碳.....	436
§ 2 有機化合物.....	465
§ 3 碳的循環.....	487
§ 4 矽.....	501

§ 5 膠體.....	518
§ 6 銻分族.....	531
§ 7 鈦分族.....	547
第十一章 週期系第三族	557
§ 1 硼.....	557
§ 2 鋁.....	568
§ 3 物理化學分析.....	580
§ 4 鎵分族.....	591
§ 5 銦分族.....	599
§ 6 鑷系元素.....	603
§ 7 銻系元素.....	611

第七章 週期系第七族

$\begin{array}{c} 1 \\ \text{H} \\ 1.0080 \end{array} \begin{array}{c} 1 \end{array}$	
$\begin{array}{c} 9 \\ \text{F} \\ 19.00 \end{array} \begin{array}{c} 7 \\ 8 \\ 2 \end{array}$	
$\begin{array}{c} 17 \\ \text{Cl} \\ 35.457 \end{array} \begin{array}{c} 7 \\ 8 \\ 2 \end{array}$	
$\begin{array}{c} 25 \\ \text{Mn} \\ 54.93 \end{array} \begin{array}{c} 2 \\ 13 \\ 8 \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 35 \\ \text{Br} \\ 79.916 \end{array} \begin{array}{c} 7 \\ 18 \\ 8 \\ 2 \end{array}$
$\begin{array}{c} 43 \\ \text{Te} \\ [99] \end{array} \begin{array}{c} 2 \\ 18 \\ 18 \\ 8 \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 53 \\ \text{I} \\ 126.91 \end{array} \begin{array}{c} 7 \\ 18 \\ 18 \\ 8 \\ 2 \end{array}$
$\begin{array}{c} 75 \\ \text{Re} \\ 186.81 \end{array} \begin{array}{c} 2 \\ 13 \\ 32 \\ 18 \\ 8 \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 85 \\ \text{At} \\ [210] \end{array} \begin{array}{c} 7 \\ 18 \\ 32 \\ 18 \\ 8 \\ 2 \end{array}$

在本族各元素中，氫是早先已經討論過了。在它下面的元素——F、Cl、Br 和 I——統稱為鹵素。85 號元素——砹 (At) 也接着它們。這族的一部分是由錳分族的元素 (Mn、Te、Re)組成的。

由所指出的電子結構可以看到，鹵素原子在外層有七個電子。根據了這點，可以指出它們化學特性的一些輪廓來：由於外層祇缺一個電子就達到穩定的構型，所以對鹵素說來，它們呈一價非金屬的那些化合物應當是最典型的。另一方面，可以想像，它們的最高正價數等於七。

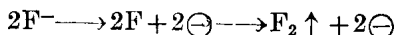
錳分族的情況就不同了。在這裏還有兩個未完成的外層。由於在離核最遠的那層上祇有兩個電子，所以沒有得到電子的趨勢。相反的，在它們給出電子以形成價鍵時，除了最外層的兩個電子外，次一層的 5 個電子也可能一齊給出去。因此可以想像，錳分族諸元素的最高正價數也等於七。

因此，在各元素本身的基本趨勢這方面，兩個分族相差得很厲害：鹵素首先應當以鮮，

明地表現的非金屬性為特徵，而錳及其同類元素則表現得像金屬。

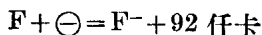
§ 1 氟 和其它鹵素一樣，在地球表面所遇到的氟完全以鹽的形式存在着。它在地殼中的總含量為 0.02%^①。氟的主要部分分佈在各種不同的礦石中。在它的天然積集狀態中，最重要的是螢石—— CaF_2 ，螢石通常用作製備其他氟化合物的原料。^{1,2}

因為氟的活動性極大，所以要製取自由氟是很困難的。通常用電解熔化的鹽的方法來製取，這時候氟在陽極析出：



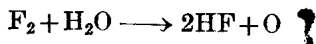
自由氟由二原子組成，是一個幾乎無色的（厚層時呈綠黃色）氣體，具有劇烈的刺激性臭味。在常壓下，它在 -187° 時凝聚成為黃色液體，而在 -218° 時凝固^{3,4}。

在化學性質方面，氟可以說是所有非金屬中最活潑的一價非金屬。這是由於氟原子有很大的電子親合勢，也就是它非常強烈地吸引足以充滿外層所需的一個電子。



這個數值(92 仟卡)是氟的電子親合勢的定量表示方式。

甚至在普通溫度下，氟也強烈地和幾乎所有的金屬以及大多數非金屬化合。很多化合物在它作用下被破壞。例如水被它分解如下：



並且放出的氧原子不僅彼此相結合，而且還有一部分和水或氟的分子相化合。因此，除了氣態的氧以外，在這反應中常常還生成過氧化氫和氟化氧(F_2O)。後者是一個無色的氣體，與臭氧有類似的臭味⁵⁻⁷。

自由氟的實際應用祇是到近年來才發展起來。它主要用來氟化有機化合物(就是以氟來取代其中的氫)。這一反應過程，由鮑羅琴(А. П. Бородин, 1862 年)的工作開端，到現在已有了重大的工業意義，因為

① 所引用的關於元素在地殼中的蘊藏量的數據 [維諾格拉多夫 (А. П. Виноградов) 1946 年] 總是以原子百分數(見 II, § 3)來表達的。

許多氟的有機衍生物具有在實用上非常有價值的性質。

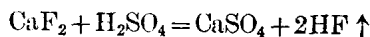
除了自由氟外，它的氫化合物——氟化氫(HF)以及氟化氫的許多衍生物，也有着很大的實用意義。

氟與氫直接化合時，放出大量的熱：



這個反應進行時通常發生爆炸，甚至在氣體強烈地冷卻和黑暗的情況下也爆炸。所以這種直接合成法在製取 HF 時沒有什麼實際意義。

氟化氫的工業製法是基於 CaF_2 和濃硫酸的相互作用，反應如下：

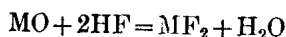


反應在 $120^\circ - 130^\circ$ 時於鐵罐中進行，用來收集 HF 的裝置部分則以鉛製成。⁸

氟化氫是無色的，具有強烈的嗅味。它的沸點是 $+19.5^\circ$ ，凝固點是 -83° 。氟化氫在空氣中由於與水蒸汽形成溶液微滴而發煙。HF 蒸氣強烈地腐蝕呼吸道壁。⁹

液態的氟化氫是一個無色流動的液體，幾乎不導電。它與水在低於 $+20^\circ$ 時可按任何比例混合。很多無機化合物能溶解於液體 HF 中，而所成溶液一般是能導電的。¹⁰⁻¹²

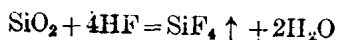
氟化氫的化學性質的表現，主要地要看是否有水同時存在。完全乾燥的氟化氫對多數金屬不起作用，也不和金屬氧化物起反應。但是如下面的反應



雖然在開始時作用的程度極小，然而經過一些時間後由於作用的結果，水的數量逐漸增加，反應便自動加速了。

HF 和一些非金屬氧化物的作用也是這樣。實際上特別重要的是它和二氧化矽—— SiO_2 (矽、石英)的作用，因為 SiO_2 是玻璃的組成部分。

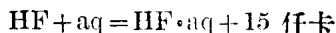
HF 和 SiO_2 作用時生成氣態的四氟化矽和水：



因此，氟化氫不能用玻璃儀器來製取或儲存。通常氟化氫溶液是用鉛、硬橡膠或石蠟的瓶子來保存的， HF 與它們不會起作用。¹³

基於氟化氫與 SiO_2 的相互作用，氣態氟化氫被用來“腐蝕”玻璃。由於玻璃表面上去掉了 SiO_2 的微屑，它就變毛了，因此它可用來在玻璃上製作各種標記或刻字等。當以 HF 的水溶液來替代氣態的 HF 時，則玻璃上被腐蝕的地方仍是透明的。

隨着氟化氫的溶解於水，放出相當大量的熱：



HF 在水溶液中是一個中強的一元酸。市場上的氫氟酸（即氟化氫溶液）通常含有40% HF 。¹⁴⁻¹⁷

氫氟酸和大多數的金屬或多或少強烈地發生反應。但是在許多場合，反應只發生在金屬的表面，因為所生成的一層難溶的鹽防止了酸的更進一步與裏面的金屬起作用。尤其是鉛有這種性質，所以它可用來製造儀器中耐 HF 作用的部分。

氫氟酸的鹽類稱為氟化物。大多數的氟化物都是難溶於水的，最普通金屬的氟化物中易溶的只有鈉、鉀、銀、鋁、錫和汞的氟化物。所有的氟化物都是有毒的。氫氟酸本身滴在皮膚上則形成痛苦的難於痊愈的燒傷（特別是在指甲上）。因此在進行氫氟酸的操作時應戴上橡皮手套。^{18,19}

氫氟酸有各種不同的實際應用。除了腐蝕玻璃外，它還用於石油工業（在合成高級汽油時），釀造工業（發酵中除去有害細菌），鑄金屬時用來除去砂子，以及在礦物分析中的應用等等。某些氟化物也有着廣泛的實際用途，它們將在談到各該元素時加以討論。

補 充

1) 氟首先是在氫氟酸中被找到的（1810年）。分離出這個元素的企圖很久沒有得到成功，而自由狀態的氟直至1886年才被製得。

2) 土壤平均含氟 0.02%，河水含 0.00002%，海水含 0.00001%。人體中所含的氟化合物主要是在牙齒和骨骼中。牙齒含有氟約 0.02%，並且大部分是在牙齒磁上〔其組成式約為 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 〕。各別的骨骼部分中所含的氟量漲落得很多。對植物來說，含有氟是很通常的，其中蔥與豆類含氟最多。

3) 一個適當的製備氟的實驗室裝置，如圖 134 所示。電解易溶的組成爲 $\text{KF} \cdot 3\text{HF}$ 的混合物，即用外部的銅器皿 A 作為陰極。在內部，接近於銅筒 B 的底部開口處，有一條粗銀絲的陽極。產生的氟由 B 管導出（則由 T 口而出）。儀器上所有需要與空氣隔絕的地方，都用 CaF_2 的塞子以及 PbO 和甘油組成的油灰來塗塞。

在工業上製取氟時，常用 $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ 作為電解質（一般地加入少量的 LiF ）。這個過程約在 100° 時進行，並在一個鋼的電解槽中，其中有鋼的陰極和碳的陽極。

4) 在 F_2 分子中，原子核間的距離爲 1.44 埃。氟的熱離解，按照方程式 $\text{F}_2 + 72 \text{ 仟卡} \rightleftharpoons 2\text{F}$ ，僅在很高的溫度時才顯著地進行〔布特考夫 (Бутков) 和羅森保姆 (Розенбаум)，1950 年〕。因此可以注意到，關於 F_2 分子的離解能，至今還沒有一個一致公認的數值：由不同的方法得到了 72—33 仟卡/克分子之間的數值。

5) 在通常的條件下，絕大多數的金屬都能與氟直接化合。但是在很多情況下，在金屬表面上形成一薄層的氟化合物，這便防止了金屬進一步地與氟作用。例如，Cu、Ni 和 Mg 在實用上表現出對氟是相當穩定的（無水存在時）。某些金屬（如 Au 和 Pt）僅在高溫時才與氟作用。

因為非金屬元素的氟衍生物一般地是容易揮發的化合物，所以它們的生成並不防止非金屬的表面進一步與氟作用。因此，氟與非金屬的作用，常常比與許多金屬的作用來得猛烈。例如，矽、磷和硫在氣體 F_2 中可燃着。無定形碳（木炭）也是這樣，但是石墨則要到紅熱時才與氟化合。氧與氮不能直接與氟化合。

氟能由其它元素的氧化物中奪取氟。大多數的氧化物遇到氟則分解而放出氧氣。碳的氧化物——CO 和 CO_2 對氟是穩定的。

6) 氧化氟（或稱氟化氧—— OF_2 ）可將氟慢慢地通入 2% 的 NaOH 溶液中而製得。反應大概按下式進行： $2\text{F}_2 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} + \text{F}_2\text{O} \uparrow$ 。 F_2O 分子的結構是個等腰三角形 [$d(\text{FO}) = 1.38$ 埃， $\angle \text{FOF} = 101.5^\circ$]。當冷卻至 -145° 時，氧化氟變為深黃色的液體，在 -224° 時變為固體。雖然 F_2O 是一個吸熱性的化合物（生成熱為 -11 仟卡），但是它還是比較穩定的，例如加熱至 200° 時它還不分解。氧化氟在冷水中幾乎不分解，只是稍為溶解。

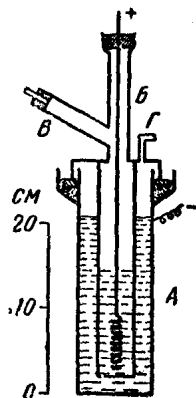


圖 134 製備氟的電解器。

相反地，當 F_2O 與強鹼溶液接觸時，或與強的還原劑作用時，它便很快地分解了。氧化氟是很毒的。

7) 用液體空氣使氣體的氟和氧的混合物冷卻，再在這個氣體混合物中通電，則生成橘黃色的 F_2O_2 晶體(熔點 -163°)。 F_2O_2 僅在低於 -95° 時是穩定的，在較高溫度時則分解成元素。

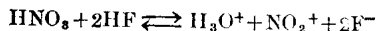
8) 在實驗室中製備純的氟化氫，通常用小型的裝置，儀器完全用鉑(或銅)製成。很乾燥的氟化氫鉀($KF \cdot HF$)作為原料，它在加熱時分解而產生 HF 。所得的產物常常含有機械地混合着的氟化氫鉀。為了提純，將產物在 $35^\circ-40^\circ$ 時蒸餾。完全無水的或是近於無水的氟化氫，幾乎立刻就把濾紙氟化了。這個試驗有時被利用來檢驗氟化氫的脫水程度。無水的氟化氫最好是保存於冰冷的銀製的器皿中[塔納拿也夫(Танаицев), 1938年]。

9) $H-F$ 鍵的特徵：核間距離為 0.92 埃，鍵能為 148 仟卡，並有非常強的極性(0.45)。後者規定了氟化氫明顯地表現出的締合的傾向，這是由於按 $\cdots H-F \cdots H-F \cdots$ 而形成的氫鍵。氫鍵的能量約為 7 仟卡/克原子，也就是它比水分子中的氫鍵略為牢固一些。

在沸點附近測定蒸氣密度的結果指出，氣體氟化氫分子具有一個平均的組成，接近於 $(HF)_4$ 。當進一步加熱時，締合體 $(HF)_4$ 逐步分解，於是表觀的(平均的)分子量減小了；約至 90° 時分子量為 20，這就相應於簡單的 HF 分子(圖 135)。

10) 與密度(0.99)的情形類似，液體氟化氫的介電常數(0° 時為 84)也與水的數值很相近。此外，在無機化合物中，一價金屬的(和銨的)氟化物、硝酸鹽與硫酸鹽都能很好地溶於液體 HF 中；而 Mg, Ca, Sr 和 Ba 的鹽則溶解得較少；在 $Li-Cs$ 鹽和 $Mg-Ba$ 鹽的系列中，按照元素的金屬性質依次加強而溶解度加大。鹼金屬和鹼土金屬的其它的鹵化物溶於 HF 中，並分離出相應的鹵化氫來。重金屬的鹽類照例不溶於液體 HF 中。其它的鹵化氫金屬也不溶於其中。濃硫酸與液體 HF 按下式作用： $H_2SO_4 + 2HF \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4F + F^-$ 。

11) 水及鹽類在液體氟化氫中的溶液能很好地導電，這是由於離解作用，如下式：



某些含氧有機化合物的分子與 HF 有着類似的情形。例如葡萄糖在水中是一個典型的非電解質；相反地，它在液體 HF 中是一個典型的電解質，其作用如下： $C_6H_{12}O_6 + HF \rightleftharpoons$

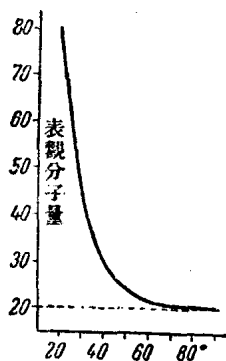
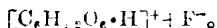


圖 135 HF 的離解和溫度的關係。



12) 氟化氫晶體是由於曲折的 $\cdots\text{FH}\cdots\text{FH}\cdots\text{FH}\cdots$ 鏈所組成，這種鏈是由氫鍵所形成的。在這種鏈中， $d(\text{FF}')$ 的距離約為 2.7 埃，曲折角度為 134° 。

13) 在正文中提到的乾燥的氟化氫與金屬和非金屬氧化物的相互作用，是一個典型的自催化反應的例子，就是說，這個過程中的催化劑（在所論情況下——是水）不是從外面加進來的，而是反應產物之一。如圖 136 所示，反應的速度因催化劑的量的增加而開始上升，直至某一最高點，以後則因反應物濃度的減小而下降。

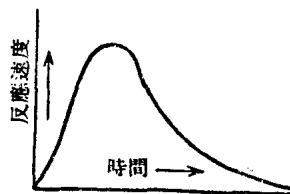


圖 136 自催化反應過程圖解。

14) 工業用氫氟酸通常含有 Fe 、 Pb 、 As 、 H_2SiF_6 、 SO_2 等。為了提純粗的氫氟酸，把它放在完全由鉑（或鉛）製的儀器中蒸餾，棄掉最初溜出的那一部分。假如這樣的提純還不夠，那末可將工業用氫氟酸通入氟化氫鉀，再把它加熱分解而將製得的氟化氫溶於蒸餾水中。

15) 氟化氫與水在 112° 時形成恆沸混合物 (H_2O , § 6, 補充 4)。這個恆沸混合物約含 37% HF 。它可由蒸餾較濃的或較稀的酸而最後獲得。

16) 氟化氫與水在低溫時形成不穩定的化合物，其組成爲 $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$ ； $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HF}$ 。第一個化合物比較穩定（熔點 -35° ），因此它可以看作是水合氫離子的氟化物—— $[\text{H}_3\text{O}]\text{F}$ 。

17) 由於通常的電離方程式： $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ ($K = 7 \cdot 10^{-4}$)，氫氟酸在溶液中具有平衡如下： $\text{F}^- + \text{HF} \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$ 。這個平衡的常數的值 $[\text{HF}_2^-]/[\text{F}^-][\text{HF}] = 5$ 指出，在足夠濃的氫氟酸溶液中，所含的複雜陰離子 HF_2^- 比簡單的陰離子 F^- 爲多。這樣形成陰離子 HF_2^- （有一個線形結構， $d(\text{FF}) = 2.3$ 埃）的趨勢，也表現在氫氟酸及其衍生物的全部化學中。

18) 對氟化氫來說有一個非常特殊的情形，就是可以形成由氟化氫加合到最活潑金屬的氟化物的產物。這些化合物能很好地結晶出來，並且具有固定的熔點。例如鉀的衍生物—— $\text{KF} \cdot \text{HF}$ （熔點 239° ）； $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ （ 62° ）； $\text{KF} \cdot 3\text{HF}$ （ 66° ）和 $\text{KF} \cdot 4\text{HF}$ （ 72° ）。其中最後一個不能分離出來，但是無疑地它是存在着的（塔納拿也夫，1940 年）。這些加合產物的結構大概是合乎 $\text{K}[\text{F}(\text{HF})_n]$ ，在 F^- 離子與 HF 分子間有一氫鍵。酸化了的 KF 溶液很適合於製造毛玻璃。稀的 KHF_2 溶液有時用來除去銹。

19) 研究氟化氫或其它氟化物時要很小心，因為所有的氟化合物是或多或少地有毒的。氟化氫本身對黏膜刺激得很厲害，並且能破壞爪和牙。此外，氟化氫能使鈣在組織中沉澱出。當嚴重地中了氟化物的毒時，可用 2% 的 CaCl_2 溶液作爲急救藥劑。被氫氟酸燒傷時，應長時間的（幾小時）用冷水沖洗傷處，然後在傷處放一塊壓伏布，後者是曾經浸在含有 20%

MgO 的甘油懸浮液中的。

經常受到氟化物的中毒，像飲水中含有高量的氟化物，或吸入的空氣中含有高量的以灰塵形式存在的氟化物，這樣的中毒能使牙齒破壞。主要地是它使骨頭的脆性加大，造成了骨頭折斷的先決條件。在水中及空氣中具有高量的氟化物時，也能使人患喉腫病。此外，在鹽的企業中，特別是鋁和磷酸二氫鈣肥料的製造中，是有氟化合物中毒病症的可能性的。

§ 2 氯 這個元素是在 1774 年發現的。它存在於自然界中的豐度接近於氟——佔地殼中原子總數的 0.02%。人體中含 0.25% 重量的氯。

氯在自然界中最初的存在形式是非常分散的：少量的氯存在於地殼內最多樣的各種礦石中。經過幾百萬年來水的冲刷，礦石被消蝕了，並洗出了其中所有可溶的組成部分，於是氯化物就聚集到海裏。海水乾涸後，就形成地球上很多處蘊藏豐富的 NaCl，它是製取各種氯化物的基本原料。

在鹵族中，氯具有最大的實際重要性。它被大量地利用來漂白紙張、布疋，將飲水消毒（每立方米約需 1.5 克），以及在化學工業的各部門中用來製備一系列的產品。全世界每年氯的消耗量約為二百萬噸。

現代工業上製取氯幾乎完全都用電解濃的 NaCl 溶液（圖 137）。在陽極析出氯（ $2\text{Cl}^- - 2\ominus = \text{Cl}_2 \uparrow$ ），而在陰極上析出氫（ $2\text{H}^+ + 2\ominus = \text{H}_2 \uparrow$ ），並生成 NaOH。製得的氯在常溫下加壓，便成黃色液體。保存或運輸時，將它在約為 6 個大氣壓力下裝入密閉的鐵罐中。

在實驗室中製取氯，通常以鹽酸與 MnO_2 或

KMnO_4 作用：

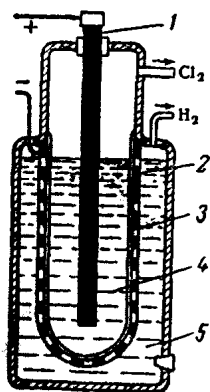
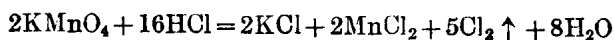
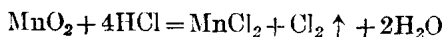


圖 137 電解製氯的圖解：

1—炭陽極；2—鐵陰極；3—石棉隔膜；4—NaCl 溶液；5—NaOH 溶液。

第二個反應比第一個反應進行得要劇烈些(第一個反應需要加熱)。

自由的氯是由雙原子分子組成的一個黃綠色氣體。在常壓下，它在 -34° 液化，在 -101° 凝固。一個體積的水能溶解約二個體積的氯。所生成的溶液常稱為“氯水”。¹

氯與氟相似，也具有強烈的嗅味。如果吸入，則使呼吸道發炎。發生劇烈的氯氣中毒時，可以吸入酒精與乙醚混合的蒸氣，作為解毒劑。吸入氯水的蒸氣也有效。²

就最特徵的化學性能來說，氯和氟相似——它也是很活潑的一價非金屬。但是氯的電子親合勢(86仟卡)較氟為小。因此氟能奪去氯的電子，即按照 $F + Cl^{-} \rightarrow F^{-} + Cl$ ，也就是能從氯的化合物中把它置換出來。

由於氯的電子親合勢較小於氟，所以它的非金屬性也是較弱於氟。雖然如此，但是它的化學活潑性還是很大的——氯幾乎能和一切普通金屬(有時候僅在有微量的水存在或加熱時)以及除C, N, O以外所有的非金屬元素直接化合。重要的是，氯在完全沒有水汽時不會與鐵化合，因此可將氯貯藏於鐵罐內。^{3,4}

氯與氫相互作用的反應式如下：



這個反應在常溫及散射的光綫中進行得非常慢，但是當加熱於混合氣體或是用強烈的光綫照射時(直接的太陽光、鎂焰等)，則會發生爆炸。詳細地研究這一反應，可以查明它的各個基本過程的本質。

首先，由於紫外綫(或加熱)的能量($h\nu$)，氯分子離解成原子；然後這氯原子和氫分子作用生成HCl和氫原子。氫原子回過來又和氯分子作用生成HCl和氯原子，依此類推。整個過程可以表達為下式：

- 1) $Cl_2 + h\nu = Cl + Cl$ (原始激發)
- 2) $Cl + H_2 = HCl + H$
- 3) $H + Cl_2 = HCl + Cl$ 等等。

因此，就好像形成了連續反應的鏈，並且每一個原始激發的 Cl_2 分

子可以生成達十萬個 HCl 分子。這種類型的反應稱為鏈狀反應。它們在許多化學反應的進行中起着重大作用。⁵

在現代，直接合成法是製取 HCl 的主要工業方法。在電解 NaCl 溶液時，同時放出的氯和氫作為原料。由於這兩種氣體祇是在相互作用的瞬間才混合，就保證了過程的平靜進行。⁶

工業上製取 HCl 的另一種方法是基於 NaCl 和濃 H₂SO₄ 的相互作用，其反應是：

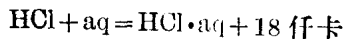
$$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl} \uparrow$$

$$\text{NaCl} + \text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} \uparrow$$

前一個反應在通常條件下就能進行到相當程度，而稍微加熱就可以達到幾乎完全的程度；第二個反應則祇是在較高溫度下才進行。這過程要用特殊的大量生產的反應爐來進行。^{7,8}

氯化氫是一個無色氣體（凝固點 -112°；沸點 -84°）。在常溫下，當沒有水汽時，它對大多數的金屬和金屬氧化物不起作用。氣態的氧僅僅在加熱時可把它氧化。⁹⁻¹¹

在空氣中，氯化氫由於與水蒸汽形成霧滴而發煙。它在水中的溶解度非常大：在普通條件下，一體積的水能吸收達 450 體積的氯化氫。它在溶解時並放出相當大量的熱：



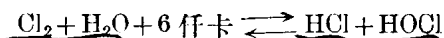
HCl 的水溶液稱為氫氯酸或鹽酸。鹽酸屬於最強酸之列。濃鹽酸具有比重 1.19，並含約 37% 氯化氫。¹²⁻¹⁴

與別的強酸相似，HCl 能劇烈地溶解許多金屬，並和金屬氧化物等起作用。它的鹽稱為氯化物。多數氯化物容易溶解於水。在最普通金屬的氯化物中，難溶的祇有氯化銀與氯化鉛。

鹽酸為化學、冶金以及其它工業部門所大量需要。它的許多鹽類也有着廣泛的實際用途。¹⁵

氯不能與氧直接作用而生成氯的氧化物，後者僅可用間接方法以製取。在研究它們的形成過程時，由氯與水之間的可逆反應出發是合

適的：



它的平衡首先為雅柯甫金 (А. А. Яковкин, 1899 年) 所研究。在通常條件下，飽和溶液中約有一半溶解了的氯被水解。

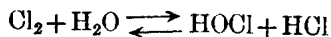
氯在水解時生成兩個酸——鹽酸和次氯酸 (HOCl)——前者是很強的酸，後者是很弱的酸(弱於碳酸)。利用二者酸性強度的明顯區別，可以把它們分開。

假如在水中加入白堊 (CaCO_3) 粉末後振盪，然後通入氯氣，那末鹽酸就和白堊作用(按照方程式 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$)，而次氯酸則積集在溶液中。蒸餾這個反應混合物，可以在接收器中得到稀的 HOCl 溶液。

HOCl 是一個不穩定的化合物，它甚至在這樣的稀溶液中也會慢慢分解。次氯酸的鹽稱為次氯酸鹽。次氯酸和它的鹽都是很強的氧化劑。

製取次氯酸鹽的實際方法，是基於利用上述氯與水相互作用的可逆反應。因為方程式右邊的這兩物質——HCl 和 HOCl——在溶液中給出 H^+ 離子，而原來的兩個產物—— Cl_2 和 H_2O ——並不生成這種離子(更準確地說——幾乎不生成)，那末使 H^+ 離子化合，則平衡可以向右移動。

要做到這點，最簡單的就是在反應混合物中加進任何一種鹼。由於 H^+ 離子一生成就立刻和 OH^- 離子化合為不離解的水分子，平衡幾乎完全移向右方。例如加入 KOH，則有

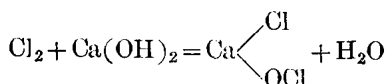


或合寫為： $\text{Cl}_2 + 2\text{KOH} = \text{KOCl} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

因此，氯與鹼溶液相互作用的結果，生成次氯酸鹽和氯化物的混合物。如果用任何別的鹼來代替 KOH，反應的進行完全相似。由於生成

的次氯酸鹽溶液具有強烈的氧化性質，它有重大的工業價值，並被廣泛地用來漂白棉麻織品與紙張。^{16,17}

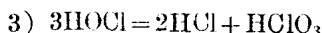
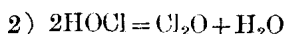
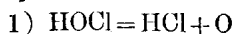
當比較便宜的鹼—— $\text{Ca}(\text{OH})_2$ （“消石灰”）——和氯作用時，就生成所謂漂白粉。這個反應可以近似地用下列方程式來表達：



因此，漂白粉是鹽酸和次氯酸的混合鹽。

漂白粉是一個白色粉末，具有強烈的氧化性。漂白粉大量應用於漂白和消毒，也用作主要的消除毒氣劑之一，即用以消除軍用毒物。^{18,19}

自由的次氯酸在溶液中有三種型式的轉化，它們的進行彼此互不相關，因此稱為平行的反應：

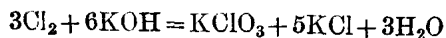


所有這些過程都能同時進行，但它們的相對速度則強烈地取決於所存在的條件。改變條件就可以使變化幾乎祇沿着一個方向進行。

在直接陽光的作用下，次氯酸的分解幾乎整個地按照其中第一種型式進行。這種型式的分解，當有易於與氧化合的物質以及催化劑存在時（例如鉻鹽）會進行。²⁰

按第二種型式分解時，得到的是氣態產物——氧化二氯（ Cl_2O ）。在有除水物質（例如 CaCl_2 ）存在時，主要地就是這一反應在進行。氧化二氯是一個容易爆炸的棕黃色氣體，具有類似氯的臭味。 Cl_2O 與水作用時生成 HOCl ，就是說氧化二氯是次氯酸的酸酐。^{21,22}

在加熱時， HOCl 的分解特別容易按照第三種型式進行。因此，氯對熱的鹼溶液的作用，可以總起來表示以下列方程式：



反應的產物是 KCl 和氯酸（ HClO_3 ）的鉀鹽。因為這個鹽難溶於冷水，

當溶液冷卻時它就沉澱出來。

自由的 HClO_3 僅能存在於溶液中，是一個強酸，它的離解程度接近於 HCl 和 HNO_3 。同時它又是一個強氧化劑。還不知道有它的酸酐存在。

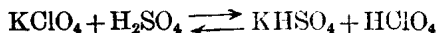
與自由的 HClO_3 相反，它的鹽（氯酸鹽）在溶液中不是氧化劑。它們大多數是無色的（ HClO_3 本身也是這樣），容易溶解於水。它們都是劇毒的。²³⁻²⁸

將 KClO_3 加熱到 356° 時，它就熔化，到 400° 左右時開始分解，並且它的分解可按兩個方向進行：



當有催化劑（ MnO_2 等）存在時，反應主要地按照第一種型式進行。沒有催化劑存在時則按第二種型式進行。按第二種型式分解所生成的高氯酸鉀很難溶於水，因此很容易與氯化鉀分開。²⁹

高氯酸鉀（ KClO_4 ）和濃硫酸作用，可得到自由的高氯酸（ HClO_4 ），它是一個無色的液體，在空氣中強烈地冒煙。因為 HClO_4 在減壓蒸餾下並不分解，所以容易從下列反應混合物中分離出來：



無水 HClO_4 不穩定，儲藏時有時簡直就會爆炸，但它的水溶液是完全穩定的。作為氧化劑來看， HClO_4 遠不如 HClO_3 活潑，而在稀溶液中幾乎沒有什麼氧化性質。相反的，它的酸性顯得特別強，它是所有已知的酸中最強的酸。

HClO_4 的鹽除少數例外，都很容易溶解於水（圖 138），其中有許多還容易溶於有機溶劑中（酒精等）。與高氯酸本身一樣，大多數高氯酸鹽是無色的。^{30,31}

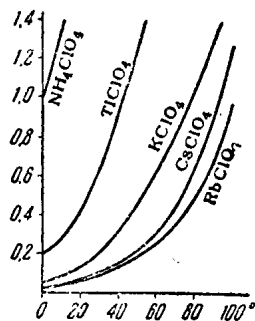


圖 138 若干高氯酸鹽的溶解度（每升水中的克分子數）。